

GaAs 原子链耦合石墨烯电子输运性质的理论计算

张淑华^a, 柳福提^b, 程晓洪^b

(宜宾学院 a.化学与化工学院;b.物理与电子工程学院 四川 宜宾 644007)

摘要:基于密度泛函理论,运用非平衡格林函数对(GaAs)₄原子链耦合石墨烯纳米条带的电子输运性质进行了第一性原理计算,结果发现通过改变原子链与石墨烯之间的距离可以有效调制系统的电子传输行为.当(GaAs)₄原子链与石墨烯之间的距离 d 在0.10~0.28 nm的范围内变化时,石墨烯、原子链上各自的电子传输要相互影响,且系统的平衡电导在 $2G_0 \sim 7G_0$ 之间发生 $G_0(G_0=2e^2/h)$ 整数倍的变化,即表现出量子化电导现象;当 $d > 0.28$ nm时,总的电导等于各自的电导之和,此时(GaAs)₄原子链与石墨烯之间的耦合很弱,各自的电子输运相互影响很小.

关键词: GaAs 原子链; 石墨烯; 电子输运; 非平衡格林函数

中图分类号: O469

文献标志码: A

自2004年石墨烯(graphene)被Geim研究小组首次从石墨上成功剥离以来,这种只有一个原子层厚度的二维结构材料引起了广大研究者的兴趣^[1].石墨烯是平面多环芳香烃原子晶体,单元苯环中相邻C原子的 s, p_x, p_y 电子轨道通过 sp^2 杂化形成 σ 键, p_z 轨道电子相互作用形成 π 键.石墨烯的电子系统是一个狄拉克费米子系统,具有相对论效应,费米能级附近的态密度(DOS)是一个常数.这使它具有不同于其他二维材料的电子结构,在电子输运方面有巨大应用前景^[2].石墨烯具有许多优良的物理特性,在薄膜电极、纳米器件、复合材料等方面有广泛应用.它的高电子迁移率、奇异的量子霍尔效应、狄拉克费米子特性、优异的机械强度、高热导率等各种特性有重要研究^[3-5].根据沿不同方向裁剪得到C原子链的连接方式,石墨烯通常分为扶手型(armchair)和锯齿型(zigzag),它也能够以纳米级条带的一维结构形式存在,因此也存在扶手型和锯齿型石墨烯纳米带.它们在输运方面有着不同的特征^[6-7].由于边界效应的影响,armchair型石墨烯纳米条带都存在带隙;而对于zigzag型石墨烯纳米条带在 $n=3m+2$ 时没有带隙,其他宽度的条带存在带隙,且带隙的大小会随着宽度的增加而减小,因此研究人员可以通过石墨烯条带的形状和尺寸来调制输运性质^[8].

利用石墨烯构建各种功能纳米电子器件具有无限的前景和挑战,成为研究者们非常关注的热点问题.目前主要使用掺杂、修饰带边、引入缺陷、变形等方法来改变石墨烯的电子结构,从而实现对其电子输运的有效调控^[9-13].An等^[14-15]对原子链、石墨烯各自的电子输运性质进行了深入的研究;而量子线耦合石墨烯平面衬底系统的电子输运特性也引起了广大研究者的兴趣^[16],如Li等^[17]对两条垂直量子线作为电极与石墨烯耦合的形貌对结点电导的影响进行了理论计算;Yang等^[18-19]对单、双量子线平行耦合石墨烯的结构的自旋量子输运特性进行了模拟;本课题组前期也对Si,N,P不同原子链分别与石墨烯纳米条带耦合,对其电子输运性质的影响进行了理论模拟^[20].在石墨烯耦合量子线的系统中,研究结果表明电子的隧穿概率对系统的耦合构型非常敏感.通过文献调研发现GaAs原子链耦合石墨烯电子输运的报道非常少.课题组前面研究了(GaAs)_n($n=1 \sim 4$)原子链在小电压范围内表现出类似金属的电子输运特性^[21].为考察GaAs原子链耦合石墨烯可能对其电子输运起到的调制作用,本文将运用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法,对GaAs原

收稿日期:2017-06-02;**修回日期:**2017-10-03.

基金项目:四川省高等学校重点实验室开放课题基金(JSWL2015KF02);宜宾市重点科技项目(2015SF02);宜宾学院重点科研项目(2015QD14).

作者简介:张淑华(1976—),女,湖南邵阳人,宜宾学院高级实验师,主要从事材料物理与化学研究.

通信作者:柳福提,男,宜宾学院教授,博士,主要从事原子与分子物理研究,E-mail:futiliu@163.com.

子链耦合石墨烯纳米条带的电子输运性质进行第一性原理模拟计算。

1 计算模型与方法

计算模型如图 1 所示,以 zigzag 型石墨烯纳米条带为衬底,宽度方向的 C 原子数 $n=4$,输运方向 C 原子数 $m=8$,边界锯齿型 C 原子断裂键让 H 原子让其饱和;然后让 $(\text{GaAs})_4$ 原子链平行于衬底直接与石墨烯纳米条带的碳原子顶位相互作用进行耦合。为了减小耦合系统与电极的接触电阻,两端以相同结构的石墨烯作为电极,构成一个完整的纳米电子器件输运模型。整个纳米器件模型结构在计算中可划分为左电极、中心散射区、右电极 3 部分,左右电极为理想的石墨烯结构,中心散射区为石墨烯耦合原子链的系统。

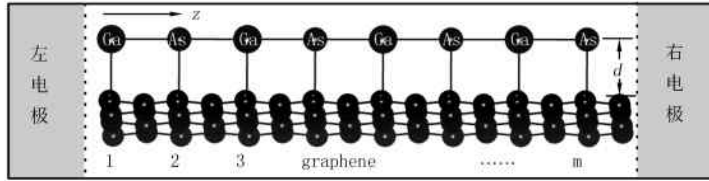


图 1 GaAs 原子链耦合石墨烯电子输运计算模型

基于密度泛函理论,运用非平衡格林函数方法,通过体系的电流可以由下列 Landauer-Buttiker 公式^[22]求出

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

上式中的 μ_L, μ_R 分别为左右电极的化学势,能量的积分区间为 $[\mu_L, \mu_R]$,通常称它为偏压窗,其中 $\mu_L = E_F - eV/2, \mu_R = E_F + eV/2, E_F$ 为费米能级能量; $f(E - \mu_{L/R})$ 为左右电极电子的费米分布函数; $T(E, V)$ 称为透射系数,表示当外电压为 V 时,能量为 E 的电子从左电极透射到右电极的概率,而透射系数 $T(E, V)$ 可根据非平衡格林函数由下式求出

$$T(E, V) = \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R], \quad (2)$$

式中的 $\Gamma_{L/R}(E) = i[\sum_{L/R}^R(E) - \sum_{L/R}^R(E)^+]$ 是左右电极的展宽函数,而 $\sum_{L/R}^R(E)$ 为电极对散射区的自能函数; G_M^{R+} 称为超前格林函数, G_M^R 体系的推迟格林函数

$$G_M^R(E) = [\epsilon^+ S_M - H_M - \sum_L^R(E) - \sum_R^R(E)]^{-1}. \quad (3)$$

如果外电压为零时,体系处于平衡状态,其电导

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F), \quad (4)$$

其中, $T(E_F)$ 为系统费米能级 E_F 处的透射系数,即零偏压下纳米器件的平衡电导就等于 $T(E_F)$ 乘以量子化电导值 $G_0 (G_0 = 2e^2/h)$ 。

GaAs 原子链耦合石墨烯纳米条带电子输运的计算,是用基于密度泛函理论结合非平衡格林函数方法^[23]的第一性原理计算软件 SMEAGOL^[24]来完成的,其模拟结果的精确度得到大家的公认。在模拟计算中,电子交换关联势为局域密度近似泛函 LDA-PZ^[25],原子实采用 Troullier-Martins^[26]标准模守恒赝势来有效替代库仑势,所有原子的价电子均采用局域化轨道的双 ζ 极化基组函数(DZP)来展开,自洽计算截断能(Mesh cut-off)的值设置为 2 040.86 eV,电子的温度为 300 K,输运计算中 K 点的设置为 $1 \times 1 \times 100$,复平面计算点为 30。

2 计算结果与讨论

2.1 石墨烯纳米条带的电子输运性质

为了讨论原子链耦合石墨烯后对其电子输运的调制作用,先对石墨烯纳米条带衬底与相同结构电极相

连构成纳米器件的电子结构进行了计算,得到纳米器件相应前线轨道的能量值,次最高占据轨道(HOMO-1)能量为 -0.072 eV,最高占据轨道(HOMO)能级的能量为 -0.017 eV,最低未占据轨道(LUMO)能级的能量为 0.569 eV,LUMO+1轨道能量为 1.316 eV,带隙为 0.586 eV,说明此结构的石墨烯纳米条带能隙较小,是电子传输的理想材料,且HOMO-1,HOMO分子轨道离费米能级较近,LUMO,LUMO+1分子轨道离费米能级较远,在小电压范围内电子主要是通过HOMO-1,HOMO能级进行传输的.由于对电子输运起重要影响的主要决定于费米能级(E_F 本文已设置为零)附近的前线轨道,本文只计算了 $-3\sim 3$ eV能量范围内整个石墨烯纳米条带的电子态密度(DOS),结果如图2上部所示.从图2中可以看出,在费米能级 E_F 处有一个窄而尖锐的高峰,对应于分子的前线轨道,其中HOMO-1峰最高,对应的能量值为 -0.072 eV,其次高的峰为HOMO峰,对应的能量位置为 -0.017 eV,与分子能谱有对应关系.在费米能级附近态密度很小,是一个常数,与一般材料明显不同;直到能量大于 1.9 eV,态密度曲线又有明显的变化,意味着携带这些能量的电子通过纳米器件发生共振隧穿的概率较大.为了得到石墨烯纳米条带的平衡电导,对它的透射谱(Transmission)进行了计算,结果如图2下部所示.从图2中容易看出透射谱与DOS曲线形状基本相同,有非常好的对应关系;在费米面附近有一个较高峰,称之为的透射共振峰,透射系数为约为4(计算值为3.999),根据公式(4)可以算出平衡电导约为 $4G_0$,对透射系数本征值进行计算发现此时石墨烯纳米条带有4个本征传输通道被打开.另外,在所考察的能量范围内,透射系数随能量的关系变化曲线出现明显的台阶跳跃现象,说明石墨烯纳米条带具有明显的量子化电导现象.

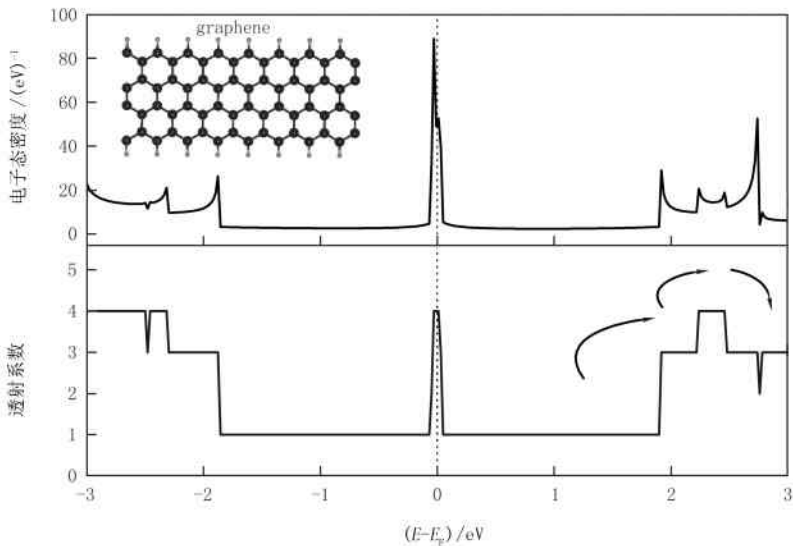


图2 石墨烯纳米条带的电子态密度与透射谱

2.2 GaAs 原子链耦合石墨烯纳米条带的电子输运性质

把 $(\text{GaAs})_4$ 原子链沿着电子的输运方向平行于石墨烯纳米条带上的C原子的正上方放置,让 $(\text{GaAs})_4$ 原子链与石墨烯条带上一条C链的顶位相互作用,如图1计算模型结构所示.通过改变 $(\text{GaAs})_4$ 原子链与石墨烯的距离来实现原子链与石墨烯耦合作用的不同,探究其距离对电子输运的调制作用.计算了 $(\text{GaAs})_4$ 原子链以不同距离与石墨烯纳米条带进行耦合时的平衡电导:当 $d=0.1$ nm时,平衡电导约为 $2G_0$;当 $d=0.14$ nm时,平衡电导约为 $3G_0$;当 $d=0.16$ nm时,平衡电导约为 $4G_0$;当 $d=0.2$ nm时,平衡电导约为 $2G_0$;当 $d=0.24$ nm时,平衡电导为约为 $3G_0$;当 $d=0.26$ nm时,平衡电导约为 $6G_0$;当 $d>0.28$ nm时,平衡电导为约为 $7G_0$,此后不再随距离发生明显变化.这意味着在距离较大时原子链与石墨烯的耦合作用比较弱.在所讨论的距离范围内,平衡电导随距离的具体变化情况如图3所示.从图3中可以看出,随着距离变化,耦合系统的平衡电导在 $2G_0\sim 7G_0$ 之间变化,并是 G_0 整数倍的变化,即表现出量子化电导现象.相对于未耦合 $(\text{GaAs})_4$ 原子链的石墨烯纳米条带的平衡电导(约为 $4G_0$),耦合原子链可以有效调控石墨烯的电子输运行为.

为了进一步研究石墨烯纳米带耦合 $(\text{GaAs})_4$ 原子链后对其电子输运的调控机制,计算了不同距离下的透射谱,选择了具有代表性的结果如图 4 所示.当 $d=0.12$ nm 时,费米能级 E_F 处透射系数约为 2,平衡电导约为 $2G_0$,此时透射本征通道数为 2;当 $d=0.16$ nm 时,费米能级 E_F 处透射系数约为 4,平衡电导约为 $4G_0$,此时透射本征通道数为 4,比距离为 0.12 nm 时增加了 2 个本征传输通道;当 $d=0.20$ nm 时,费米能级 E_F 处透射系数约为 2,平衡电导约为 $2G_0$,此时透射本征通道数为 2,此时又关闭了 2 个本征传输通道;当 $d=0.24$ nm 时,费米能级 E_F 处透射系数约为 4,平衡电导约为 $4G_0$,

此时透射本征通道数又变为 4;当 $d=0.30$ nm 时,费米能级 E_F 处透射系数约为 7,平衡电导约为 $7G_0$,此时透射本征通道数为 7.为了证明当 $d>0.28$ nm 时,原子链与石墨烯之间的耦合调控作用比较弱,计算了独立原子链的平衡电导,其结果为 $3G_0$,独立石墨烯的平衡电导为 $4G_0$,两者之和为 $7G_0$,刚好与 $d>0.28$ nm 耦合系统的平衡电导相等.结果说明当距离 $d>0.28$ nm 时,通过原子链传输的电子与通过石墨烯的电子之间没有产生相互影响.

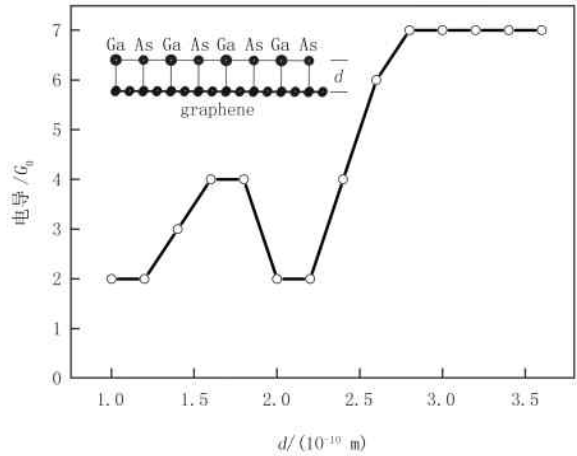


图 3 $(\text{GaAs})_4$ 原子链以不同距离耦合石墨烯纳米条带的平衡电导

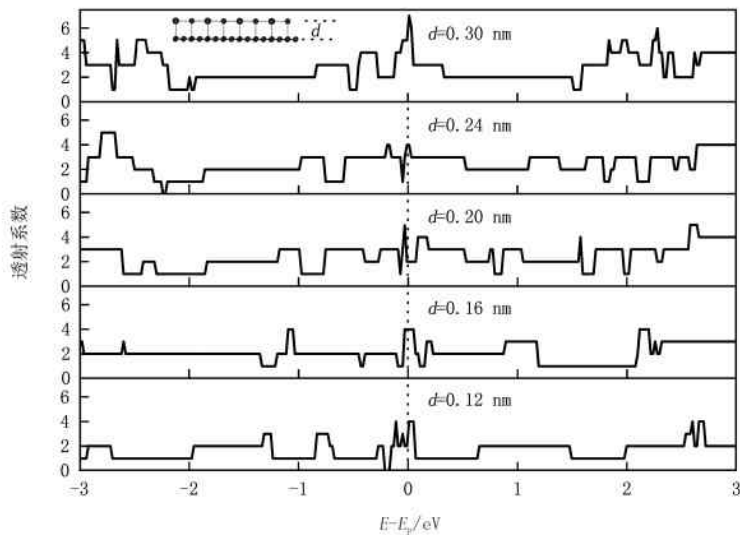


图 4 $(\text{GaAs})_4$ 原子链以不同距离耦合石墨烯纳米条带的透射谱

本文还计算了 $(\text{GaAs})_4$ 原子链与石墨烯纳米条带以不同距离耦合时原子链上电子转移量的变化情况.通过对原子链上电荷布局数(Mulliken population)进行计算,定义 $\Delta Q =$ 耦合系统中原子链中电荷布局数 - 孤立原子链的电荷布局数,具体结果如图 5 所示.当 $d=0.10$ nm 时,原子链获得 $0.919e$ 的电量;随着距离 d 的增大,转移到原子链上的电量增大,当 $d=0.14$ nm 时,石墨烯向原子链转移的电量达到最大,约为 $1.553e$;随后随着距离 d 继续增大,转移的电量减小,直到当 $d=0.22$ nm 时,转移的电量变得最少,约为 $0.341e$;此后随着距离 d 增大,转移电量慢慢增多,当 $d>0.28$ nm 后,转移电量的变化很小.在耦合距离 $d<0.22$ nm,转移电量 ΔQ 的大小对系统电子传输有直接的影响作用,由于原子链与石墨烯之间的耦合作用,使得电子从左电极到右电极的传输通道发生改变,传输的电子可能在原子链与石墨烯之间来回发生散射(如图 5 中插图所示),从而可能起到调制电子传输行为的作用;在 $0.22 \text{ nm} < d < 0.28 \text{ nm}$ 时,原子链与石墨烯之间的耦合逐

渐减弱,随着转移电量的缓慢增大,各自的传输通道逐渐被打开,仍然起到调制的作用;当 $d > 0.28$ nm时,原子链与石墨烯的耦合很弱,转移电量逐渐减小,各自的本征通道全部打开,相互之间几乎没有什么影响,总的电导就等于各自电导之和.计算结果尽管表明在不同的距离下,从石墨烯转移到原子链上的电量不同,但是转移电量变化与体系平衡电导变化之间没有直接的对应关系,说明石墨烯向原子链转移电量的多少不是影响体系平衡电导的重要因素,与文献[27—28]的讨论结果是一致的.

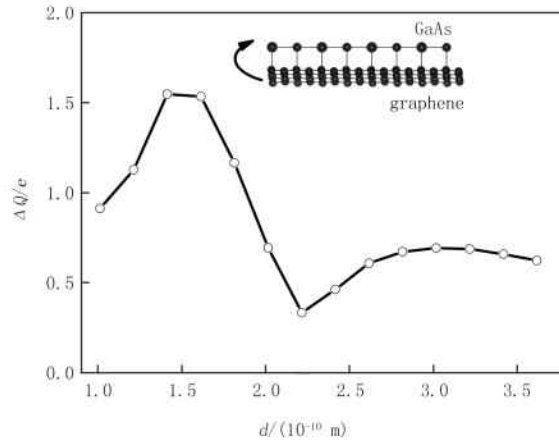


图5 不同距离下从石墨烯向 $(\text{GaAs})_4$ 原子链的电荷转移量

3 结 论

基于密度泛函理论,运用非平衡格林函数对 $(\text{GaAs})_4$ 原子链耦合石墨烯纳米条带的电子输运性质进行了第一性原理计算,结果发现在一定的距离范围内,通过改变原子链与石墨烯之间的距离可以有效调制系统的电子传输行为.当原子链与石墨烯之间的距离 d 在 $0.10 \sim 0.28$ nm 的范围内,电子在石墨烯和原子链上的传输相互间要产生影响,且随着距离的变化,耦合系统的平衡电导在 $2G_0 \sim 7G_0$ 之间发生量子化电导变化现象;当 $d > 0.28$ nm 时,原子链与石墨烯之间的耦合很弱,各自相互影响很小,总的电导等于各自的电导之和.随着距离的变化,石墨烯衬底向 $(\text{GaAs})_4$ 原子链上转移的电量发生变化,但与体系平衡电导的变化趋势不完全一致,说明石墨烯向原子链上转移的电量多少不是影响体系电导的重要因素.希望本文的计算结果能尽快在实验上得到验证,为石墨烯纳米器件的设计提供重要参考.

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 109.
- [3] BREY L, FERTIG H A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation[J]. Phys Rev B, 2006, 73(23): 235411.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- [6] Nakada K, Fujita M, Esselhaus dr G, et al. Edge state in graphene ribbons; nanometer size effect and edge shape dependence[J]. Phys Rev B, 1996, 54(24): 17954.
- [7] Zhang H X, Wang Z F, Luo T, et al. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons[J]. Phys Rev B, 2007, 75(16): 165414.
- [8] Pisani L, Chan J A, Montanari B, et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons[J]. Physical Review B, 2007, 75(6): 064418.
- [9] Oswald W, Wu Z. Energy gaps in graphene nanomeshes[J]. Physical Review B, 2012, 85(11): 115431.
- [10] Kan E, Li Z, Yang J, et al. Half-metallicity in edge-modified zigzag graphene nanoribbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(13): 4224-4225.

- [11] Lin X, Ni J. Half-metallicity in graphene nanoribbons with topological line defects[J]. Physical Review B, 2011, 84(7): 075461.
- [12] Tian W, Zeng Y C, Zhang Z H. Electronic properties of graphene nanoribbons with periodically hexagonal nanoholes[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(7): 074307.
- [13] 曾永昌, 田文, 张振华. 周期性纳米洞内边缘氧饱和和石墨烯纳米带的电子特性[J]. 物理学报, 2013, 62(23): 236102.
- [14] An Y, Zhang M, Wu D, et al. The magnetism and spin-dependent electronic transport properties of boron nitride atomic chains[J]. The Journal of chemical physics, 2016, 145(4): 044301
- [15] An Y, Wang K, Yang Z, et al. Negative differential resistance and rectification effects in step-like graphene nanoribbons[J]. Organic Electronics, 2015, 17: 262-269
- [16] Kwapinski T. Phase-dependent electron transport through a quantum wire on a surface[J]. J Phys: Condensed Matter, 2012, 24(5): 055302.
- [17] Li H D, Zheng Y S. Contact conductance between graphene and quantum wires[J]. Phys Lett A, 2009, 373(5): 575-582.
- [18] Yang F B, Cheng Y, Liu F T, et al. Spin-dependent transport through a quantum wire on a graphene surface[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(1): 011911.
- [19] Yang F B, Cheng Y, Liu F T, et al. Spin-dependent fano resonance in an impurity-doped graphene coupled to ferromagnetic leads[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(3): 033513.
- [20] 张淑华, 程晓洪, 柳福提. 原子链耦合石墨烯电子输运性质的第一性原理计算[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2017, 41(1): 32-38.
- [21] 柳福提, 张淑华, 程艳, 等. $(\text{GaAs})_n$ ($n=1-4$) 原子链电子输运性质的理论计算[J]. 物理学报, 2016, 65(10): 106201.
- [22] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings[J]. Physical Review B, 1985, 31(10): 6207.
- [23] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport[J]. Physical Review B, 2002, 65(16): 165401.
- [24] Rocha A R, García-Suárez V M, Bailey S, et al. Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes[J]. Physical Review B, 2006, 73(8): 085414.
- [25] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5048.
- [26] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations[J]. Physical Review B, 1991, 43(3): 1993.
- [27] Dai Z X, Zheng X H, Shi X Q, et al. Effects of contact geometry on transport properties of a Si4 cluster[J]. Physical Review B, 2005, 72(20): 205408.
- [28] Liu F T, Cheng Y, Yang F B, et al. Effects of contact geometry on the transport properties of a silicon atom[J]. Chinese Physics Letters, 2013, 30(10): 107303.

The theoretical calculation on electron transport properties of GaAs atomic chain coupling graphene ribbon

Zhang Shuhua^a, Liu Futi^b, Cheng Xiaohong^b

(a. School of Chemistry and Engineering; b. School of Physics and Electron Engineering, College of Yibin, Yibin 640007, China)

Abstract: The electron transport properties of $(\text{GaAs})_4$ atomic chain coupling graphene ribbon was calculated using density functional theory and non-equilibrium green's function from the first principles. The results showed that changing the distance of atomic chain with the graphene can modulate electron transport properties of system. As the distance changed in the range of 0.10–0.28 nm, electrons transported in graphene and atomic chain have an influence on each other. The equilibrium conductance of $(\text{GaAs})_4$ atomic chain coupled with graphene ribbon changed from $2G_0$ to $7G_0$. The results showed that there was phenomenon of quantized conductance. When $d > 0.28$ nm, the coupling effect of atomic chain and the graphene is weak, electrons transported in graphene and atomic chain have a small influence on each other. The total conductance of system is equal to the sum of their respective conductance at this time.

Keywords: GaAs atomic chain; graphene; electron transport; non-equilibrium Green function